

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

N. Saito et al.  
12/4/01  
467528  
30f3  
Jc872 U.S. PTO  
10/000364  
12/04/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。 #5

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 5月23日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-153632

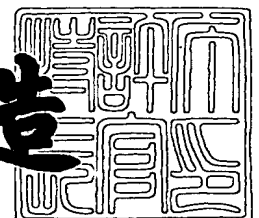
出 願 人  
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年11月16日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3101311

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152894

【提出日】 平成13年 5月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 8/04

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 斉藤 憲明

【発明者】

    【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 藤原 正博

【発明者】

    【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 矢野 浩二

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 神野 直美

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ノボラック樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フェノール類とアルデヒド類とを加圧状態で反応させるフェノール類ノボラック樹脂の製造方法において、系内に存在する水または有機溶媒が還流するように圧力を調整して、凝縮器で反応熱を除熱しながら反応させることを特徴とするフェノール類ノボラック樹脂の製造方法。

【請求項 2】

アルデヒド類がホルマリンである請求項 1 の製造方法。

【請求項 3】

フェノール類がオルソクレゾールである請求項 1 または 2 の製造方法。

【請求項 4】

フェノール類ノボラック樹脂におけるオルソ率が 30～60%である請求項 1～3 いずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フェノール類ノボラック樹脂の製造方法に関し、詳しくは、フェノール類とアルデヒド類とを、加圧状態で反応させることによるフェノール類ノボラック樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】

フェノール類ノボラック樹脂は、成型材料、エポキシ樹脂硬化剤、フォトレジスト用樹脂、エポキシ樹脂原料等幅広い分野に用いられている。こうしたフェノール類ノボラック樹脂は、通常、常圧下で反応が行われるのが一般的である（フェノール樹脂：83～85頁、1987年、（株）プラスチック・エージ発行）。

一方、加圧下で反応させる方法も知られている。例えば、有機溶媒を使用し、加圧下で反応させることによるハイオルソノボラック樹脂を得る方法（Makromol

.Chem.182,2973(1981)、特開2000-264941号公報等が提案されている。

【 0 0 0 3 】

フェノール類ノボラック樹脂を工業的スケールで製造する場合、反応熱の除熱方法が問題となる。常圧の反応の場合でも、反応系内粘度が高いこと、酸性条件下の反応のためにグラスライニング槽を用いることなどにより、冷却効率が悪く、ジャケットのみによる冷却では除熱できず、系内に存在する水または有機溶媒を還流させることにより凝縮器で除熱しながら反応させるのが一般的である。

【 0 0 0 4 】

一方、加圧下の反応の場合、凝縮器を取り付けても、原料仕込み時に用いた不活性ガスの存在のためか、還流は起こらず、反応熱の除熱が困難である。そのため、従来より、反応槽ジャケットの冷却能力に見合うように、原料の仕込量を少なくする方法やアルデヒド類を少量ずつ滴下して長時間反応させる方法等が採用されている。

しかしながら、前者の方法では、反応槽当たりの生産量が少なくなり、後者の方法では、反応時間が長くなり、いずれの方法も設備生産性に劣るという問題があった。

したがって、本発明は、フェノール類ノボラック樹脂の加圧下での製造方法であって、効率良く反応熱を除熱することによる設備生産性の改良された製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、加圧下におけるフェノール類とアルデヒド類との反応において、圧力を調整することにより、系内に存在する水または有機溶媒が還流し、凝縮器での除熱が可能となり、設備生産性良くフェノール類ノボラック樹脂を製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、フェノール類とアルデヒド類とを加圧状態で反応させるフェノール類ノボラック樹脂の製造方法において、系内に存在する水または有機溶媒が還流するように圧力を調整して、凝縮器で反応熱を除熱しながら反応させる

ことを特徴とする工業的に優れたフェノール類ノボラック樹脂の製造方法を提供するものである。

## 【 0 0 0 6 】

本発明において用いられるフェノール類としては、特に限定は無いが、例えば、フェノール、炭素数1～9のアルキル基、ハロゲン、芳香族基等の置換基を有する置換フェノール、レゾルシン、ハイドロキノン、フロログリシン等の多価フェノール等が挙げられる。ここで置換基を有するフェノール類の場合、その置換基の数は、通常1～3であり、3ヵ所の反応位（フェノール性水酸基に対し、パラ位と2個のオルソ位）の内、少なくとも2個は未置換である置換フェノールが好ましく使用される。特に、反応性などの面から、オルソクレゾール等の二官能のフェノール類が好ましい。

## 【 0 0 0 7 】

また、本発明において用いられるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、アクロレイン、グリオキザール等が挙げられる。ホルムアルデヒドの場合は、ホルマリン、パラホルム、トリオキサン等も使用できる。なかでも取り扱い性などの面でホルマリンが好ましい。アルデヒド類の使用量は、目的とするフェノール類ノボラック樹脂の分子量によって異なるが、フェノール類に対し、通常0.5～0.99モル倍である。

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、無触媒でも可能であるが、酸性触媒を用いることもできる。酸性触媒としては、通常使用されている触媒が使用できる。具体的には、塩酸、硫酸等の鉱酸、トルエンスルホン酸、蔞酸等の有機酸、酢酸亜鉛等の塩類などが挙げられる。触媒の使用量は、通常、フェノール類に対し0.001～0.1モル倍である。

## 【 0 0 0 9 】

本発明では、必要に応じて、有機溶媒を使用することも可能である。溶媒としては、原料及び生成物が可溶な溶媒が好ましく、例えばキシレン、トルエン等の芳香族系溶媒が使用できる。

## 【 0 0 1 0 】

反応を加圧状態で実施する場合、常温で反応系を不活性ガスで置換して、系を密閉した後に所定の温度に昇温して加圧状態にする方法、所定の温度に昇温後に密閉し不活性ガスを導入して加圧状態にする方法がある。本発明においてはいずれの方法も採用し得るが、いずれの場合も、不活性ガスが存在するためか、水、有機溶剤等の低沸成分の沸点以上の温度でも沸騰せず還流は起こらない。従って、本発明においては、還流が起こるように脱圧すなわち不活性ガスをパージして低沸成分を沸騰させ、これを凝縮器で除熱しながら反応させる。

脱圧は、昇温途中であっても、昇温後であっても良く、重要なことは、所定温度において、低沸成分が還流するように脱圧することである。通常1回行えば十分であるが、複数回行うこともできる。低沸成分の非存在下にアルデヒド類を添加しながら反応させる場合においては、反応初期に脱圧しても、低沸成分である水の生成が少なく、還流がほとんど認められないが、反応の進行と共に還流するようになる。このような場合には、ある程度低沸成分が貯まってから脱圧することもできる。

#### 【 0 0 1 1 】

還流が始まった後は、圧力は一定に調整することが好ましい。その圧力は、原料の種類等それぞれの系において異なるが、通常0.01～2.3MPa程度、好ましくは0.05～0.50MPa程度である。一定圧力に調整するには、例えば、パージ弁と不活性ガス導入弁を備えた圧力一定装置を用いてコントロールすれば良い。

#### 【 0 0 1 2 】

反応温度は、通常110～220℃、好ましくは、110～160℃、さらに好ましくは、120～150℃である。温度が低すぎると反応速度が遅くなる傾向にあり、また、高すぎると原料の分解などの副反応が起こる傾向にあり、いずれの場合も好ましくない。また、反応温度を変えることにより、オルソ率をコントロール出来る。すなわち、オルソ率は、高い温度で反応させれば高くなり、低い温度で反応させれば低くなる。オルソ率は、ガスクロマトグラフによる二核体の分析より求めることができる。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明は、例えば、以下のように実施することができる。温度計、攪拌機を取

り付けたオートクレーブにフェノール類、必要に応じて触媒を仕込み、窒素置換後、密閉し、昇温する。次いで、所定の温度で脱圧し、水または有機溶媒を還流させ、アルデヒド類を連続または不連続に添加し、反応完結まで保温する。更に、反応時間を短縮させるためには、酸性触媒を追加仕込みしてもよい。その後、必要に応じアルカリで中和、水洗を行い、減圧脱水、ストリッピングを行い、フェノール類ノボラック樹脂を得る。

## 【 0 0 1 4 】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の測定方法等は以下のとおりである。

オルソ率：ガスクロマトグラフで、二核体の三種の異性体（オルソ-オルソ体、オルソ-パラ体、パラ-パラ体）比を測定し、 $\text{オルソ率}(\%) = \frac{\text{オルソ-オルソ体}(\%) + \text{オルソ-パラ体}(\%)}{2}$ で求めた。

軟化点：リング&ボール法で測定した。

収 率：（フェノール類の重量+ホルムアルデヒドの重量 $\times 12 \div 30$ ）を100%として計算した。

## 【 0 0 1 5 】

## 比較例1

温度計、攪拌器、凝縮器、ホルマリン注入ポンプを備えたジャケット付耐圧GL容器（300L）にオルソクレゾール 75.6kgと、蔞酸(二水和物)882gを仕込み溶解させた後、窒素置換し、密閉して130℃まで昇温した。この時、圧力は0.05MPaであった。37.6%ホルマリンを23.6 kg/hrの速度で注入を開始した。滴下直後から発熱による温度上昇が認められ、ジャケットで冷却したが、温度は徐々に上昇し、1時間10分後、ホルマリンを27.5kg注入した時点で140℃に達したため、ホルマリン注入を止めた。この時、圧力は0.37MPaであった。30分かけて130℃（圧力0.28MPa）まで冷却し、ホルマリン注入を再開し、50分かけて19.7kgを仕込んだ。この間、大きな発熱は認められず、130 $\pm$ 5℃（圧力0.27～0.31MPa）であった。さらに同温度で4時間保温攪拌した。その後、85℃まで冷却、常圧に戻した後、10%水酸化ナトリウム溶液で中和した。水洗した後、水及び未反応モノマーを減



圧蒸留により除去し、さらに、残存オルソクレゾールが1000ppm以下になるまでストリッピングを行い、オルソクレゾールノボラック樹脂82.1kg（収率99.4%）を得た。オルソ率は、42%、軟化点は110℃であった。

## 【 0 0 1 6 】

## 実施例 1

比較例 1 で用いたと同じ装置に、圧力一定装置（パージ弁と窒素注入弁により、圧力を一定に保つ装置）を採り付け、オルソクレゾール 75.6kgと、萘酸（二水和物）882gを仕込み溶解させた後、窒素置換し、密閉して130℃まで昇温した。この時、圧力は0.05MPaであった。37.6%ホルマリンを23.6 kg/hrの速度で注入を開始した。40分後、ホルマリンを16.7kg注入し、135℃（圧力0.32MPa）に達した時点で、パージ弁を開き、脱圧を行い、0.19MPaでコントロールした。その後、ホルマリン33.0kgを80分かけて注入した。この間、還流が起こり、温度は130±1℃で安定した。さらに同温度で4時間保温攪拌した。その後、比較例 1 と同様に処理し、オルソクレゾールノボラック樹脂82.5kg（収率99.3%）を得た。オルソ率は、41%、軟化点は124℃であった。

## 【 0 0 1 7 】

## 実施例 2

実施例 1 において、ホルマリン注入後、4時間保温に代えて、1時間保温後、50%パラトルエンスルホン酸（一水塩）水溶液1.33kgを添加し、さらに1時間保温した以外は、実施例 1 と同様に行い、オルソクレゾールノボラック樹脂82.6kg（収率99.4%）を得た。オルソ率は、42%、軟化点は123℃であった。

## 【 0 0 1 8 】

## 実施例 3

実施例 1 と同じ装置に、オルソクレゾール 75.6kg、萘酸（二水和物）882g、純水10kgを仕込み溶解させた後、窒素置換し、密閉して130℃まで昇温した。この時、圧力は0.32MPaであった。パージ弁を開き、脱圧を行い、還流させ、0.19MPaでコントロールした。37.6%ホルマリン49.7kgを23.6 kg/hrの速度で2時間かけて注入した。この間、温度は130±1℃で安定した。その後、実施例 2 と同様に処理し、オルソクレゾールノボラック樹脂82.7kg（収率99.6%）を得た。オルソ率は、43%、

軟化点は124℃であつた。

【 0 0 1 9 】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、反応熱を効率良く除熱し得、設備生産性良く、フェノール類ノボラック樹脂を製造することが出来るので、本発明方法は工業的規模での生産において有利となる。また、本発明の方法によれば、反応温度の振れ幅が小さくなるので、安定した品質の製品を得ることができる。

【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】

加圧下において、効率良く反応熱を除熱することによる設備生産性の改良されたフェノール類ノボラック樹脂製造方法を提供する。

【解決手段】

①フェノール類とアルデヒド類とを加圧状態で反応させるフェノール類ノボラック樹脂の製造方法において、系内に存在する水または有機溶媒が還流するように圧力を調整して、凝縮器で反応熱を除熱しながら反応させることを特徴とするフェノール類ノボラック樹脂の製造方法。

②アルデヒド類がホルマリンである①の製造方法。

【選択図】                      なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社